

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 039 027 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.09.2000 Patentblatt 2000/39

(51) Int. Cl.⁷: **D21H 27/38**, B32B 29/00
// D21H21:20

(21) Anmeldenummer: 00103120.2

(22) Anmeldetag: 16.02.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.03.1999 DE 19909835

(71) Anmelder:
SCA Hygiene Products GmbH
68305 Mannheim (DE)

(72) Erfinder: Mauler, Dirk, Dr.
68549 Ilvesheim (DE)

(74) Vertreter:
COHAUSZ HANNIG DAWIDOWICZ & PARTNER
Patent- und Rechtsanwaltskanzlei
Postfach 14 01 61
40071 Düsseldorf (DE)

(54) **Mehrschichtige Tissue-Papierbahn, Tissue-Papierprodukt sowie deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tissuebahn, enthaltend wenigstens 2 Schichten, von denen wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine Saugschicht unterschiedliche Faserstoffzusammensetzungen aufweist, wobei die Trägerschicht(en) ein Naßfestmittel enthält (enthalten), wobei der Hauptteil der Saugschicht(en) aus einem speziellen Faserstoff besteht (bestehen), wobei das Absorptionsvermögen der Saugschicht im wesentlichen nicht durch die Gegenwart des Naßfestmittels beeinträchtigt wird und/oder das Naßfestmittel, das in der Trägerschicht benutzt wird, beeinträchtigt.

EP 1 039 027 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrlagige, mehrschichtige Tissuebahn, welche sowohl ein hohes Absorptionsvermögen sowie eine gute Naßfestigkeit aufweist.

[0002] Unter mehrlagigem Tissueprodukt mit mehreren Tissuebahnen im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man bevorzugt Küchentücher, Handtücher, Toilettenpapier, insbesondere aber ein entsprechendes, wenigstens 2-lagiges Küchentuch mit der erfindungsgemäßen Schichtenfolge aber auch Kosmetiktücher, Abschminktücher, Servietten und gegebenenfalls Taschentücher.

[0003] Aus dem Wochenblatt für Papierfabrikation 11/12 (1986), Seite 453 ist bekannt, daß Blätter aus CTMP gemäß Tabelle 5 eine hohe Wasseraufnahme von 10 bis 12 g Wasser pro g Faserstoff haben, im Gegensatz zu Blättern aus üblichem, gebleichtem Sulfat-Zellstoff mit nur 5 bis 10 g Wasser pro g Faserstoff. Weiter wird dort ausgeführt, daß ein Zusatz von CTMP zum Zellstoff bei der Herstellung zu Tissueprodukten eine Steigerung der Wasseraufnahme ergibt, wie sich aus Tabelle 4 ersehen läßt. Die Ursache für dieses Verhalten sind, daß einige CTMP-Sorten eigene, hohe spezifische Volumen aufweisen.

[0004] Gleichzeitig bewirkt jedoch eine Zugabe von CTMP eine Verringerung mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise des Bruchwiderstandes, wie aus Tabelle 3 ersichtlich. Auch der Weißgrad wird durch Zugabe von CTMP gemindert, wie sich aus dieser Druckschrift auf Seite 456, in der rechten Spalte oben, ergibt. Zur Vermeidung dieser durch CTMP hervorgerufenen negativen Eigenschaften im fertigen Tissueprodukt wird in der Publikation Appita, Band 41, Nummer 1, Seite 58-60, ein zweibahniges (zweilagiges) Produkt eingesetzt, wobei jede der beiden Lagen aus einer zweischichtigen Verbundbahn besteht, die außen aus Zellstoff und innen aus CTMP besteht, wie sich beispielsweise aus Figur 8 ergibt.

[0005] Ein ähnliches Produkt ist auch in der Publikation Pulp and Paper, Kanada, Band 89, Heft 11(1988), Seite 381-383 beschrieben.

[0006] Die Veröffentlichung in Tappi Journal, April 1988, Seite 141, die eine kombinierte Wirkung von feinen Fasern und gelösten organischen Stoffen auf Tissueeigenschaften beschreibt, zeigt allgemein, daß die Tissuequalität durch Verunreinigung beeinflusst werden kann, die in Sieb- oder Kreislaufwasser vorhanden sind. Insbesondere wird in dem Absatz zur Absorptionsrate, d. h. der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme, ausgeführt, daß gelöste organische Stoffe bei Verunreinigungen bedeutender als CTMP-Feinstfasern für die Bestimmung der Absorptionsrate sind. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß während der Herstellung eines Papierhandtuchs die Zugabe von Harzsäure und Lignin eine Verringerung der Absorptionsrate bewirken. Durch den Zusatz von Harzleim (Epichlorhydrin-Harze, Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharze, kationische Polyacrylamide), welche als Leimungsmittel dient wird ein permanent naßfestes Tissueerzeugnis erhalten, wobei der weitere Zusatz von Lignin die normale Absorptionsfähigkeit auf 15% vermindert. Der Zusatz von Xylan erhöht das Absorptionsvermögen um 15%, obgleich eine Mischung von organischen Stoffen, die bis zu 70% dieser Komponente enthält, den Effekt von Resinsäure und Lignin nicht überdeckt.

[0007] Die WO 95/00706 betrifft ein Soft-Tissueprodukt enthaltend wenigstens eine Tissuelage mit einem spezifischen Volumen von 5 cm³/g oder mehr und einer maschinenlaufabhängigen, maximalen Abweichung von 10% oder weniger. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein derartiges Papier in wenigstens einer seiner Lagen CTMP. Durch diesen Stand der Technik wird aber der Gegenstand, wie er nachfolgend beansprucht wird, weder beschrieben noch nahegelegt.

[0008] Die WO 97/11227 betrifft ein mehrlagiges bahnförmiges Tissueprodukt mit wenigstens drei miteinander wenigstens zum Teil verbundenen Lagen mit zwei gegebenenfalls geprägten überwiegend Zellstoff enthaltenden Aussenlagen und wenigstens einer, gegebenenfalls geprägten, überwiegend Naturfasern und/oder Zellstofffasern, die in der Art und Weise chemische versteift oder innerhalb der Faserwand quervernetzt wurden, daß die Fähigkeit dieser Fasern zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen in feuchtem Zustand signifikant reduziert ist, enthaltenden Innenlagen, wobei nur die Aussenlage bis zu 8 Gew.-% eines Nassfestmittels, bezogen auf das Roh tissue enthält. Auch nach diesem Stand der Technik wird aber der Gegenstand, wie er nachfolgend beansprucht wird, weder vorbeschrieben noch nahegelegt.

[0009] Eine hohe Wasseraufnahme ist bekanntermaßen, u. a. bei Küchentüchern ein wichtiges Qualitätskriterium, wie sich beispielsweise aus einem Artikel im Wochenblatt für Papierfabrikation, Heft 11/12, 1988, Seite 432-434, ergibt.

[0010] Ebenso ist eine ausreichend hohe Naßfestigkeit unabdingbare Voraussetzung für den bestimmungsgemäßen Gebrauch von insbesondere Küchen- und Handtüchern, aber auch Servietten und Taschentüchern. Beispielsweise ist es unerwünscht, daß Teile der Tuch (Produkt) Außenflächen, wie etwa nicht ausreichend gebundene Fasern, insbesondere die an der Tuch-Oberfläche in den Kontakt mit beispielsweise Lebensmitteln oder der Haut der Hände kommen, sich ablösen und dabei auf die Lebensmittel oder Hände übertragen werden und dort anhaften. Dies wird durch den Stand der Technik bisher nicht ausreichend gelöst.

[0011] Weiterhin muß eine genügende Reißfestigkeit, insbesondere Naß-Reißfestigkeit, sichergestellt sein, um beispielsweise das Transportieren feuchter Lebensmittel, etwa von frisch gewaschenem Obst, in einem Küchentuch zu ermöglichen.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Tissuebahn bereitzustellen, welche sowohl ein hohes Absorptionsvermögen als auch eine gute Naßfestigkeit aufweist. Diese Aufgabe wird durch Anspruch 1 gelöst.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Tissuebahn, enthaltend wenigstens 2 Schichten, von denen wenigstens eine Trägerschicht (ersten Schicht) und wenigstens eine Saugschicht (weitere Schicht) unterschiedliche Faserstoffzusammensetzungen aufweist, wobei die Trägerschicht(en) ein Naßfestmittel enthält (enthalten), dadurch gekennzeichnet daß der Hauptteil der Saugschicht(en) aus einem speziellen Faserstoff besteht (bestehen), wobei das Absorptionsvermögen der Saugschicht durch das Naßfestmittel, das in der Trägerschicht benutzt wird, beeinträchtigt wird.

10 Mehrschichtige Tissuebahn

[0014] Von einer Schichtung oder von Schichten im Sinne der vorliegenden Erfindung wird gesprochen, wenn mehrere Schichten durch Wasserstoffbrückenbindungen, vollflächig oder fast vollflächig zu einer Bahn miteinander verbunden sind, d.h. die Schicht(en) kann (können) nicht voneinander getrennt werden. Die erfindungsgemäße Bahn muß mindestens zwei Schichten haben und mindestens eine davon muß die erfindungsgemäße Faserstoffrezeptur haben. und eine andere muß als Trägerschicht arbeiten können. Nicht erfindungsgemäße Tissuebahnen können die gleiche Faserstoffrezepturen für verschiedene Schichten haben und außerdem einschichtig sein.

[0015] Eine Lage im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das gleiche wie eine Tissuebahn. Ein Tissueprodukt kann aus mehreren Lagen, aber auch aus nur einer Lage bestehen. Die Lagen in einem mehrschichtigen Produkt können durch Verklebung oder Prägung zusammengeheftet sein.

[0016] Die obengenannte Saugschicht funktioniert als absorbierende Schicht. Diese Schicht hat gute Absorptionseigenschaften. Die obengenannte Trägerschicht ist eine Schicht mit guten Naßfestigkeitseigenschaften. Die Trägerschicht kann auch absorbieren, aber nicht so gut wie die Saugschicht.

[0017] Wenn im folgenden von Gewichts-% (Gew.-%) gesprochen wird, wird % Trockensubstanz auf trockene Gesamtfasermenge bezogen, wenn nicht anders definiert.

[0018] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Saugschicht wenigstens 75 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere aber wenigstens 90 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Saugschicht des speziellen Faserstoffs.

[0019] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Tissuebahn können die überwiegend aus Zellstoff bestehenden Trägerschicht(en) ein Flächengewicht im Bereich von 5 bis 40 g/m², vorzugsweise 5 bis 20 g/m², insbesondere 5 bis 18 g/m² und die Saugschicht(en), ein Flächengewicht im Bereich von 5 bis 40 g/m², vorzugsweise 5 bis 30 g/m², insbesondere 5 bis 20 g/m², besitzen. Das Flächengewicht einer Bahn kann also 10 bis 80 g/m², vorzugsweise 10 bis 50 g/m², insbesondere 10 bis 38 g/m² betragen.

[0020] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Tissuebahn sowohl Naß- wie auch Trockenfestmittel, welche vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohstoffs, eingesetzt werden.

[0021] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrlagiges Tissueprodukt, welches wenigstens eine der vorgenannten Tissuebahn(en) als Einzellagen enthält.

40 Saugschicht

[0022] Bei der vorgenannten weiteren Schicht (Saugschicht) handelt es sich um einen für normalerweise kationische Naßfestmittel, nicht anlagerungsfähigen Faserstoff. Dies wird beispielsweise durch eine teilweise oder vollständige Entfernung der Hemicellulosen möglich beispielsweise durch Mercerisierung. Durch weitgehende Entfernung dieser Hemicellulosen wird die Quellfähigkeit von Faserstoffen in Wasser verringert oder beseitigt und damit ist eine Zugänglichkeit zu den funktionellen Gruppen, beispielsweise Carboxylgruppen bei späterem Einsatz dieser Zellstoffe auf vlies- oder papiererzeugenden Anlagen nicht gegeben. Diese funktionellen Gruppen stellen aber wichtige Reaktionsstellen für kationische Prozeßchemikalien, beispielsweise Epichlorhydrinharze, kationische Stärke, und andere kationische Cellulosederivate dar. Die mehr oder weniger vorhandene Unzugänglichkeit der Carboxylgruppen führt zum Ausbleiben der Fixierung der Prozeßchemikalien auf der Faser. Der erfindungsgemäße, in der Saugschicht enthaltene α -Cellulosegehalt ist ein indirektes Maß für den geringen Gehalt an Hemicellulosen. Hemicellulosen stellen eine wichtige Quelle für die Anzahl vorliegender Carboxylgruppen dar. Diese wiederum werden nach verschiedenen Untersuchungen als Rezipienten von kationischen Naßfestmitteln (beispielsweise Epichlorhydrinharzen) angesehen (vergleiche z.B. ISO GAL u.a., Journal of Pulp and Paper Science, May 1997, Seite 215 ff und Tappi Tissue Runnability Seminar 1991, Seite 39-47, Tappi Press Atlanta).

[0023] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, durch Anlagerung kationischer Gruppen an die Fasern zu einer positiven Gesamtladung derselben zu gelangen. Eine Fixierung einer kationischen Chemikalie an der Faser bleibt dann ebenfalls aus.

[0024] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Tissuebahn dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Faserstoff vorzugsweise ohne funktionelle Gruppen, vorzugsweise aber mit sehr wenig Carboxylgruppen enthält.

[0025] Der Anteil der funktionellen Gruppen kann nach PHILLIP, RHEDER, LANG (Das Papier 1/1965, S. 1 - 8) als Methylenblau-Nachweis der Carboxylgruppen bestimmt werden. Bevorzugte Werte von dem Gehalt der Carboxylgruppen sind weniger als 50 mmol/kg Zellstoff, vorzugsweise weniger als 30 mmol/kg Zellstoff, insbesondere weniger als 20 mmol/kg Zellstoff.

[0026] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Tissuebahn in der Saugschicht weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% Hemicellulose, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Lignin und weniger als 0,8 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,4 Gew.-% Extraktstoffe auf.

[0027] Die Saugschicht(en) kann aus 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% Alpha-Cellulose, modifizierte Cellulose oder Holzstoff, sowie 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 20 Gew.-% Zellstoff sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe als Rest bestehen.

[0028] Der vorgenannte Gehalt an Hemicellulosen wird üblicherweise nach DIN 54356 bestimmt, der Gehalt an Lignin wird üblicherweise nach DIN 54357 bestimmt und der Gehalt an Extraktstoffen wird üblicherweise nach DIN 54354 bestimmt. Der vorgenannte Gehalt an α -Cellulose wird üblicherweise nach DIN 54356 bestimmt.

[0029] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem eingesetzten Faserstoff um Chemiefaserzellstoff aus Laub- oder Nadelhölzern, modifizierten HTCTMP-Fasern und/oder CTMP-Fasern, synthetischen Fasern, insbesondere aber um Chemiefaserzellstoff.

[0030] Weitere, als Saugschicht einzusetzende Zellstoffqualitäten sind Rayonfasern, Viskosefasern, insbesondere Modalfasern oder Synthesefasern.

[0031] Bevorzugt wird im Rahmen der weiteren oder Saugschicht ein speziell modifizierter Zellstoff oder Holzstoff eingesetzt, wie er beispielsweise von der Firma Buckeye als Zellstoffqualität Buckeye HPZ III sowie von der Lenzing AG, Österreich als Viscosefaser beispielsweise unter dem Handelsnamen Lenzing Viscose für Watte, Lenzing Viscose normalgekräuselt für Nonwovens, Lenzing Viscose supergekräuselt für Nonwovens, Lenzing Viscose FR für Nonwovens und Lenzing Modal für Nonwovens angeboten wird.

[0032] Nach einer weiteren sehr bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die mit Naßfestmittel behandelte Saugschicht, noch wenigstens 50 %, vorzugsweise wenigstens 55 %, insbesondere aber 60 % der absoluten Absorption (Absorptionsvermögen) einer unbehandelten Schicht auf. Dabei sind die luftgetrockneten Fasern der Saugschicht mit 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht dieser Saugschicht, mit dem als erfindungsgemäße Komponente eingesetzten Naßfestmittel, beispielsweise LURESIN KNU, BASF AG, behandelt. Die absolute Absorption wird nach DIN 54540 bestimmt.

[0033] Nach einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Saugschicht in der erfindungsgemäßen Tissuebahn nicht-ionische, bilionische oder kationische Fasern.

[0034] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Saugschicht in der erfindungsgemäßen Tissuebahn ein spezifisches Volumen von 1,8 cm³/g bis 4,5 cm³/g, vorzugsweise 2,0 cm³/g bis 3,5 cm³/g auf.

Trägerschicht

[0035] Die Trägerschicht kann aus einer konventionellen Stoffrezeptur für Tissuepapier gemacht werden. Erfindungsgemäß ist es die Funktion der Trägerschicht, dem Papier gute mechanische Eigenschaften, vor allem Naßfestigkeit und Naßreißeigenschaft zu verleihen. Die Trägerschicht trägt aber natürlich auch zu der Gesamtaborption der erfindungsgemäßen Tissuebahn und des Tissueproduktes bei.

[0036] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorgenannten Erfindung enthalten die Trägerschichten 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% Zellstoff und 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Synthesefasern oder chemisch modifizierte Naturfasern oder auch spezielle Holzstofffasern.

[0037] Für die vorgenannten Trägerschichten setzt man vorzugsweise eine Rohrtissuequalität, bestehend aus nach dem Sulfat-Verfahren gewonnenen Nadelholz-Zellstoffqualitäten, beispielsweise Fichten-, Tannen- und Lärchenholz bzw. Laubholz-Zellstoffqualitäten wie beispielsweise Buchensulfat, Birken- oder Pappelsulfat, ein. Alternativ kann man auch eine Rohrtissuequalität aus dem nach dem Sulfatverfahren gewonnenen Nadel- und/oder Laubholz-Zellstoffqualitäten, einsetzen.

[0038] Schließlich können auch Synthesefasern, wie beispielsweise Polypropylenfasern (z.B. Chisso-Polypro, vertrieben von der Chissofibre S.A., Belgien), HD-Polyethylenfasern, Polyesterfasern, insbesondere auf Basis von aromatischen Polyestern oder Polyethylenterephthalat (Dacron® der Dupont) sowie Polyvinylalkohol, wobei die obengenannten Polypropylenfasern und Polyethylenterephthalat, Polyesterfasern bevorzugt eingesetzt werden.

[0039] Auch Mischungen der vorgenannten Tissuequalitäten können eingesetzt werden.

Naßfestmittel

[0040] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem im Rahmen der erfindungsgemäßen Tissuebahn eingesetzten Naßfestmittels um ein kationisches und/oder ein amphoterisches Naßfestmittel, welches Polyamidépichlorhydrinharze, Polyamidaminepichlorhydrinharze, wie es beispielsweise unter dem Handelsnamen Luresin KNU der BASF AG, Ludwigshafen, vertrieben wird, kationische Polyvinylamine, Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd, Kondensationsprodukte oder Polyaculenpolyamine enthält.

[0041] Naßfestmittel dieses Typs werden bei der Tissueerzeugung im Neutral-pH-Bereich eingesetzt. Je nach Wahl des chemischen Hilfsmittels ist jedoch eine Anhebung oder Absenkung des pH-Wertes erforderlich. Weitere Naßfestmittel sind für eine Produktion unter sauren Bedingungen Melamin/Formaldehyd- oder Harnstoff/Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Es können auch Produkte mit gekoppelter naß- und trockenverfestigender Wirkung zum Einsatz gelangen, beispielsweise ein kationischen Polyacrylamid, wie beispielsweise Parex® 631 NC der Cytec Industries.

[0042] Schließlich sind als Naßfestmittel noch Polyalkylenpolyamine, beispielsweise Polyethylenimin, zu nennen, die im neutralen Bereich merkliche Naßeffekte zeigen, ohne jedoch noch chemisch reaktiv zu sein.

[0043] Naßfestmittel werden in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Roh tissue eingesetzt.

[0044] Derartige Naßfestmittel sind wasserunlösliche Harze. Sie schützen die an den Kreuzungspunkten der Papierfasern ausgebildeten Wasserstoff-Brückenbindungen wenigstens teilweise vor dem festigkeitszersetzenden Zugriff von Wasser.

Mehrlagiges Produkt

[0045] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrlagiges Tissueprodukt, welches ein oder mehrere von der erfindungsgemäßen vorgenannten mehrschichtigen Tissuebahn enthält. Das Tissueprodukt kann auch andere Tissuelagen aus konventionellem Tissue enthalten.

[0046] Bevorzugt bei mehrlagigen Tissueprodukten ist, daß die Saugschichten nach innen gerichtet oder in einem oder mehreren Innenlagen vorhanden sein sollen. Somit sind die Saugschichten, die ein gutes Absorptionsvermögen aber schlechte Naßfestigkeit besitzen, vor mechanischer Abnutzung geschützt.

[0047] Ein zweilagiges Tissueprodukt kann aus ein oder zwei erfindungsgemäßen Tissuebahnen bestehen, wobei die Saugschicht(en) nach innen gerichtet sein soll(en). Wenn das Produkt nur einer Bahn nach der Erfindung enthält, kann die andere Bahn aus konventionellem Tissue bestehen.

[0048] Ein drei- oder mehrlagiges Produkt kann aus ein oder mehr Tissuebahnen bestehen. Zum Beispiel kann eine Tissuebahn, die außen zwei Saugschichten hat, zwischen zwei Lagen aus konventionellem Tissuezellstoff angeordnet sein.

[0049] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen mehrlagigen, bahnförmigen Tissueproduktes können die Einzellagen abweichend vom üblicherweise gleichen Flächengewicht unterschiedliches Flächengewicht aufweisen.

[0050] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorgenannten Erfindung besteht das bahnförmige aus mehreren Lagen gebildete Tissueprodukt zu 25 Gew.-% bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% aus der Trägerschicht und zu 15 Gew.-% bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% bis 70 Gew.-% aus der Saugschicht.

[0051] Diese so erzeugte „mehrschichtige“ Tissueeinzelbahn wird durch Verarbeitungsverfahren wie Doublierung, Prägung und Verleimung zu einem mehrlagigen Tissueprodukt, z.B. 3 lagigem Küchentuch, verarbeitet.

[0052] Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße mehrtägige Tissueprodukt eine wenigstens einen Teil der einzelnen Lagen betreffende gleiche oder eine von Lage zu Lage unterschiedliche Prägung auf.

[0053] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße mehrlagige Tissueprodukt eine Bindung der einzelnen Lagen auf, die vorzugsweise mechanisch oder eine Klebung ist.

Verfahren

[0054] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Tissuebahn, wobei wenigstens eine Trägerschicht aus einer ersten Faserstoffzubereitung mit wenigstens einem Naßfestmittel und wenigstens einer Saugschicht aus einer weiteren Faserstoffzubereitung eines weiteren Faserstoffs hergestellt wird. Die Schichten werden zu einer mehrschichtigen Bahn verbunden, während die Schichten noch feucht sind, gefolgt vom Trocknen der Tissuebahn. Der Hauptteil der Saugschicht(en) besteht aus einem speziellen Faserstoff, wobei das Absorptionsvermögen der Saugschicht(en) nicht durch das Naßfestmittel, das in der ersten Schicht benutzt wird, beeinträchtigt wird.

[0055] Die Herstellung der Träger- und Saugschicht für das erfindungsgemäße mehrschichtige, bahnförmige Tissueprodukt kann auf einer Papiermaschine für Tissuepapiere geschehen. Dies erfolgt in der Weise durch einen ein- oder mehrschichtigen Stoffauflauf, vorzugsweise mehrschichtigem Stoffauflauf, oder Sonderformen desselben wie Saugbrustformer bei Langsiebmaschinen, einer aus mindestens einem Sieb bestehenden Entwässerungspartie (beispielsweise einem Langsieb, einem Langsiebformer, einem Crescent-Former), gegebenenfalls einer Filzpartie oder einer anderen zum Transport eines teilentwässerten Vlieses geeigneten bahnförmigen Konstruktion, beispielsweise eines umlaufenden Kunststoff- oder Verbundstoffbandes sowie eines Yankee-Zylinders zum Trocknen der Bahn nebst Kreppeinrichtung. Dem Trocknungsteil (Yankee-Zylinder) kann eine Einrichtung zur Durchströmtrocknung vorgeschaltet sein oder bei Verwendung einer TAD-Trocknung auf einem Yankee-Zylinder und/oder Kreppeung verzichtet werden können. Eine Glättung, gegebenenfalls eine Doublierung mit integrierter Glättung können folgen.

[0056] Für die Fertigung der naßfesten ersten Schicht werden die erforderlichen Chemikalien, wie beispielsweise Naßfestmittel, Farbstoffe, Trockenverfestiger, Polyphosphate oder Entschäumer im Schnellmischer oder in den Büetten oder an anderen Stellen üblicherweise im Dickstoffbereich des Konstantteils der Tissuemaschine zugesetzt. Bevorzugter Zugabeort der Chemikalien für Naßfestausrüstungen ist die Maschinenbüette. Andere Zugabeorte wie Niveaustasten und vor einer Stoffpumpe sind ebenfalls möglich. Ebenso können In-Line-Mixer Verwendung finden.

[0057] Zur Fertigung der weiteren Schicht aus Sonderzellstoff (z.B. Chemie(faser)zellstoff) für das erfindungsgemäße mehrschichtige, bahnförmige Tissueprodukt wird erfindungsgemäß die betreffende Schicht analog einer naßfesten ersten Schicht gefertigt, aber mindestens auf den Zusatz von weiteren Naßfestmitteln verzichtet.

[0058] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

[0059] Hierbei wird die Absorption (relative Wasseraufnahme/water absorption capacity) stets in g Wasser pro g trockenem Faserstoff verstanden. Die absolute Absorption wird stets in ml Flüssigkeit (Wasser) pro m² Zellstoff verstanden und nach DIN 54540 bestimmt. Die Reißlänge, trocken (in m) wird nach DIN 54540 Teil 7, die Reißlänge, naß (in m) nach DIN 54540, Teil 8 bestimmt. In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen werden die Laborblätter immer nach DIN 54358 (Rapid Höthen) hergestellt.

Beispiel 1:

[0060] Ein Laborblatt aus 100%igem Fichtensulfit, dem ein Naßfestmittel auf Basis eines PAE-Harzes in einer Menge von 0,5% zugefügt worden ist, zeigt eine absolute Wasserabsorptionskapazität (absolute Wasseraufnahme) von 140 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 1,9 g pro g. Die entsprechende Reißlänge, trocken, ergibt sich als 3.730 m und die entsprechende Reißlänge, naß, als 500 m.

Beispiel 2:

[0061] Ein Laborblatt ebenso aus 100 % Fichtensulfit hergestellt, allerdings ohne Zugabe eines Naßfestmittels, zeigt demgegenüber eine absolute Wasserabsorptionskapazität von 190 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 2,5 g Wasser pro g Faserstoff. Die entsprechende Reißlänge, trocken, beträgt 3.800 m und die Reißlänge, naß, 40 m.

Beispiel 3:

[0062] Ein Laborblatt aus dem als Saugschicht geeigneten Chemiefaserzellstoff Buckeye HTZ3 (erhältlich bei der Firma Buckeye Celluloses in Memphis, Tennessee, USA) ein, dem ein Naßfestmittel auf Basis eines PAE-Harzes in einer Menge von 0,375 % zugefügt worden ist, zeigt eine absolute Wasserabsorptionskapazität (absolute Wasseraufnahme) von 524 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 6,8 g Wasser pro g Faserstoff. Die entsprechende Reißlänge, trocken, beträgt 170 m und die Reißlänge, naß, 11,5 m.

Beispiel 4:

[0063] Ein entsprechendes Laborblatt für eine Saugschicht, allerdings ohne Zugabe eines Naßfestmittels, zeigt demgegenüber eine absolute Wasserabsorptionskapazität (absolute Wasseraufnahme) von 1.030 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 10,5 g Wasser pro g Faserstoff. Die entsprechende Reißlänge, trocken, beträgt hier 165 m und die Reißlänge, naß, 1,1 m.

[0064] Bei einem Vergleich der relativen bzw. absoluten Absorption der Naßfestmittel enthaltenden Saugschicht des Beispiels 3 mit der nicht Naßfestmittel enthaltenden Schicht des Beispiels 4, kommt es bei der absoluten Absorption zu einer Absenkung auf 52 % und bei der relativen Absorption nur zu einer Absenkung von 65 % des ursprünglichen Wertes.

Vergleichsbeispiel 1:

[0065] Ein übliches Laborblatt hergestellt aus HTCTMP, vertrieben von der SCA Östrand AB, Schweden handelt, dem ein Naßfestmittel auf Basis eines Epichlorhydrinharzes in einer Menge von 0,5 % zugefügt worden ist, zeigt eine absolute Wasserabsorptionskapazität (absolute Wasseraufnahme) von 190 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 2,4 g Wasser pro g Faserstoff. Die entsprechende Reißlänge, trocken, beträgt 2.700 m und die entsprechende Reißlänge, naß, 380 m.

Vergleichsbeispiel 2:

[0066] Ein entsprechendes Laborblatt gemäß Stand der Technik, allerdings ohne Zugabe eines Naßfestmittels, zeigt demgegenüber eine absolute Wasserabsorptionskapazität von 646 g Wasser pro m² Faserstoff und eine relative Wasserabsorptionskapazität von 8,6 g Wasser pro g Faserstoff. Die entsprechende Reißlänge, trocken, beträgt 1.800 m und die entsprechende Reißlänge, naß, 10 m.

[0067] Ein Vergleich der Vergleichsbeispiel 1 mit der Vergleichsbeispiel 2 zeigt eindeutig, daß eine überwiegend Zellstoff enthaltende weitere Schicht die mit einem Naßfestmittel in Kontakt kommt nur noch etwa 30 % der absoluten Absorption und nur noch 28 % der relativen Absorption besitzt, was sie für einen Einsatz in speziellen absorptionsstarken Tissuepapieren weitgehend unbrauchbar macht.

[0068] Vergleicht man den Quotient der Vergleichsbeispiele 1 und 2 mit dem Quotient der Beispiele 3 und 4, so findet man, daß man bei der absoluten Absorption in Gegenwart eines Naßfestmittels einen mehr als doppelt so geringen Verlust an absoluter Absorption hat.

[0069] In einem weiteren Versuch wurde der Effekt dieser weiteren speziellen Schicht in einem mehrschichtigen Produkt dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3:

[0070] Dieses wurde zweischichtig hergestellt aus zwei Laborblättern mit einer 50 % zu 50 % pro Schicht Mischung aus Fichtensulfitzellstoff in Schichtung hergestellt. Das Naßfestmittel ist zu der zweiten Schicht (entsprechend 50 % des Gesamtfaserstoffes), als 0,375 %, berechnet auf den Gesamtstoff, zugegeben worden. Die Laborblätter wurden danach im nassen Zustand aufeinander gelegt und zusammengedrückt.

Beispiel 5:

[0071] Dieses wurde in gleicher Weise gefertigt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Rezeptur 50 % HTZ und 50 % Fichtensulfitzellstoff enthält. 0,375 % Naßfestmittel wurden ausschließlich in die Fichtensulfitzellstoffkomponente von Schicht 2 dosiert.

[0072] Die nachfolgende Tabelle zeigt die typischen Ergebnisse von Vergleichsbeispiel 3 und Beispiel 5 an einer zweischichtigen Bahn in Form eines Laborblatts.

	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 5
Rezeptur (Schicht 1)	50 % Fichtensulfit	50 % HTZ
(Schicht 2)	50 % Fichtensulfit und 0,375 % Naßfestmittel	50 % Fichtensulfit und 0,375 % Naßfestmittel
Ausführung	geschichtet	geschichtet
Naßfestmittelmenge	0,375 % auf Gesamtstoff	0,375 % auf Gesamtstoff
Reißlänge trocken	4.100 m	2.070 m
Reißlänge naß	285 m	230 m
Wasseraufnahme absolut	170 g/m ²	300 g/m ²
Wasseraufnahme relativ	2,3 g/g	9,0 g/g

[0073] Die vorgenannten Daten, die erfindungsgemäß nur für Laborblätter bestimmt worden sind, lassen sich, wie dem Fachmann ohne weiteres klar ist, auch auf mehrschichtige Produkte, die die spezielle weitere Schicht innerhalb des Tissueproduktes enthalten, übertragen, wobei auch dieses Produkt als solches eine bedeutend höhere absolute Wasserabsorptionskapazität aufweist.

Patentansprüche

1. Tissuebahn, enthaltend wenigstens 2 Schichten, von denen wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine Saugschicht unterschiedliche Faserstoffzusammensetzungen aufweist, wobei die Trägerschicht(en) ein Naßfestmittel enthält (enthalten), **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hauptteil der Saugschicht(en) aus einem speziellen Faserstoff besteht (bestehen), wobei das Absorptionsvermögen der Saugschicht durch das Naßfestmittel, das in der Trägerschicht benutzt wird, wenig beeinträchtigt wird.
2. Tissuebahn nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Saugschicht wenigstens 75 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, insbesondere aber wenigstens 90 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Saugschicht des speziellen Faserstoffs enthält.
3. Tissuebahn nach Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Absorptionsvermögen der speziellen Faserstoffe, die mit Naßfestmitteln behandelt sind, wenigstens 50 %, vorzugsweise wenigstens 55 %, und insbesondere 60 % des ursprünglichen Absorptionsvermögens der unbehandelten Schicht aufweist.
4. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Saugschicht biionische oder kationische Fasern enthält.
5. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese Tissuebahn einen Faserstoff ohne funktionelle Gruppen, vorzugsweise mit sehr wenig Carboxylgruppen enthält.
6. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Saugschicht weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% Hemizellulose, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Lignin und weniger als 0,8 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,4 Gew.-% Extraktstoffe aufweist.
7. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Saugschicht ein spezifisches Volumen von 1,8 cm³/g bis 4,5 cm³/g, vorzugsweise 2,0 cm³/g bis 3,5 cm³/g, aufweist.
8. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem eingesetzten Faserstoff der Saugschicht um Chemiefaserzellstoff aus Laub- oder Nadelhölzern, modifizierten HTCTMP-Fasern und/oder CTMP-Fasern, synthetische Fasern, insbesondere aber um Chemiefaserzellstoff handelt.
9. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem Naßfestmittel um ein kationisches und/oder amphoter Naßfestmittel handelt.
10. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als kationisches Naßfestmittel Polyamidepichlorhydrinharze, Polyvinylamine, Polyamidaminepichlorhydrinharze, Melamin-Formaldehyd oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder Polyalkylenpolyamine enthält.
11. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese sowohl Naß- wie auch Trockenfestmittel enthält, welche vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Roh tissues eingesetzt werden.
12. Tissuebahn nach vorstehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** diese aus bis zu 100 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% Alfa-cellulose, modifizierter Cellulose oder Holzstoff sowie 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Zellstoff sowie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen als Rest besteht.
13. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Tissuebahn, insbesondere nach Ansprüchen 1 bis 12, wobei wenigstens eine Trägerschicht aus einer ersten Faserstoffzubereitung mit wenigstens einem Naßfestmittel und konventionellen Faserstoffen und wenigstens einer Saugschicht aus einer weiteren Faserstoffzubereitung eines weiteren Faserstoffs hergestellt wird, verbinden der Schichten zu einer mehrschichtigen Bahn, während die Schichten noch feucht sind, gefolgt vom Trocknen der Tissuebahn, **durch gekennzeichnet, daß** der Hauptteil der

Saugschicht(en) aus einem speziellen Faserstoff besteht, wobei das Absorptionsvermögen der Saugschicht(en) nicht durch das Naßfestmittel, das in der Trägerschicht benutzt wird, beeinträchtigt wird.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Stoffauflauf mehrschichtig ist.
15. Verfahren nach Ansprüchen 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Chemikalien, Naßfestmittel als auch andere Additive der Bahn zugefügt werden.
- 10 16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** kein weiteres Naßfestmittel auf die Saugschicht(en) aufgebracht wird (werden).
17. Verfahren nach Ansprüchen 13 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tissue konventionell oder mittels des TAD-Verfahrens, mittels eines Yankee-Zylinders, getrocknet wird.
- 15 18. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tissue auf einem Yankee-Zylinder getrocknet und gekreppt wird.
19. Mehrlagiges Tissueprodukt, enthaltend wenigstens eine Tissuebahn nach Ansprüchen 1 bis 12.
- 20 20. Mehrlagiges Tissueprodukt nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens ein Teil der einzelnen Lagen eine gleiche oder eine von Lage zu Lage unterschiedliche Prägung aufweist.
21. Mehrlagiges Tissueprodukt nach Ansprüchen 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die einzelnen Lagen eine Bindung aufweisen, die vorzugsweise mechanisch oder eine Klebung ist.
- 25 22. Mehrlagiges Tissueprodukt nach Ansprüchen 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens eine Saugschicht enthaltende Lage (n) als Innenlage (n) angeordnet ist/sind.
- 30 23. Mehrlagiges Tissueprodukt nach Ansprüchen 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** dieses zwei zwei-schichtige Lagen aufweist, wobei jede Lage wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine Saugschicht aufweist und wobei die beiden Saugschichten der beiden Lagen zueinander angeordnet sind und die beiden Trägerschichten der beiden Lagen nach außenweisend angeordnet sind.
- 35 24. Mehrlagiges Tissueprodukt nach Ansprüchen 19 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Lage mit zwei Außenoberflächen von Saugschichten zwischen zwei Lagen von konventionellem Zellstoff angeordnet sind.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 3120

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	WO 97 11227 A (SCA HYGIENE PAPER GMBH) 27. März 1997 (1997-03-27) * Seite 8, Absätze 2,3 * * Seite 9, Absatz 2 * * Seite 10, Absatz 2 * * Seite 11, Zeile 27 - Seite 12, Zeile 18 * ---	1,2, 8-14, 16-22	D21H27/38 B32B29/00 //D21H21:20
A	WO 96 08601 A (PWA HYGIENEPAPIERE GMBH ;ELSTNER HARALD (DE); VON PALESKE PETER (D) 21. März 1996 (1996-03-21) * Seite 3, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 2 * * Seite 24, Absatz 2 - Seite 24, Absatz 3 * * Seite 19, Zeile 12 - Zeile 25 * ---	1,8-10, 13-15, 17-19	
Y	EP 0 484 101 A (JAMES RIVER CORP) 6. Mai 1992 (1992-05-06) * Abbildung 48 * * Ansprüche 1,2,5 *	1-24	
Y	WO 95 11343 A (PROCTER & GAMBLE) 27. April 1995 (1995-04-27) * Zusammenfassung * * Beispiele 3,4 *	1-24	
Y,D	R.MOHR ET AL: "CTMP als Handels-Holzstoff für Tissue" WOCHENBLATT FÜR PAPIERFABRIKATION, Bd. 11/12, 1986, Seiten 453-458, XP000886401 * Tabellen 4,5 *	1-24	
A	DE 41 42 460 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24. Juni 1993 (1993-06-24) * das ganze Dokument * ---	1,13,19, 21	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
MÜNCHEN	26. Juli 2000		Naeslund, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 3120

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 39 28 129 C (VP-SCHICKEDANZ AG) 7. März 1991 (1991-03-07) * das ganze Dokument *	1, 13, 19	
A	EP 0 144 658 A (KIMBERLY CLARK CO) 19. Juni 1985 (1985-06-19) * Zusammenfassung *	1-24	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199637 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1996-368874 XP002137154 & JP 08 176944 A (KINSEI SEISHI KK), 9. Juli 1996 (1996-07-09) * Zusammenfassung *	12	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198652 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1986-341866 XP002137155 & JP 61 254396 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 12. November 1986 (1986-11-12) * Zusammenfassung *	12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	26. Juli 2000	Naeslund, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3120

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9711227 A	27-03-1997	AT 185178 T	15-10-1999
		CZ 9800817 A	12-08-1998
		DE 59603241 D	04-11-1999
		EP 0851950 A	08-07-1998
		ES 2140135 T	16-02-2000
		HU 9900031 A	28-04-1999
		NO 981238 A	19-05-1998
		PL 325642 A	03-08-1998
		SK 35998 A	04-11-1998
WO 9608601 A	21-03-1996	AT 181754 T	15-07-1999
		AU 3566295 A	29-03-1996
		CA 2200049 A	21-03-1996
		CZ 9700778 A	16-07-1997
		DE 59506319 D	05-08-1999
		EP 0803012 A	29-10-1997
		ES 2136307 T	16-11-1999
		FI 971103 A	14-03-1997
		GR 3031031 T	31-12-1999
		HU 77476 A	28-05-1998
		NO 971198 A	07-05-1997
		PL 319139 A	21-07-1997
		SK 32497 A	08-10-1997
EP 0484101 A	06-05-1992	US 5087324 A	11-02-1992
		AT 119225 T	15-03-1995
		DE 69107784 D	06-04-1995
		DE 69107784 T	29-06-1995
		ES 2069223 T	01-05-1995
WO 9511343 A	27-04-1995	US 5437766 A	01-08-1995
		AU 698931 B	12-11-1998
		AU 8081594 A	08-05-1995
		BR 9407877 A	29-10-1996
		CA 2173716 A	27-04-1995
		CN 1139468 A, B	01-01-1997
		CZ 9601147 A	13-11-1996
		EP 0724664 A	07-08-1996
		FI 961713 A	06-06-1996
		JP 9504580 T	06-05-1997
		NO 961557 A	21-06-1996
		NZ 275261 A	27-04-1998
		SG 50657 A	20-07-1998
		TR 27787 A	29-08-1995
DE 4142460 A	24-06-1993	AT 136915 T	15-05-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 3120

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4142460 A		AU 3159193 A	28-07-1993
		DE 59206068 D	23-05-1996
		DK 617715 T	20-05-1996
		WO 9313165 A	08-07-1993
		EP 0617715 A	05-10-1994
		ES 2086920 T	01-07-1996
		MX 9207346 A	01-06-1993
		US 5508100 A	16-04-1996
DE 3928129 C	07-03-1991	AT 111991 T	15-10-1994
		DE 59007226 D	27-10-1994
		EP 0416278 A	13-03-1991
		ES 2059926 T	16-11-1994
EP 0144658 A	19-06-1985	AU 3512584 A	16-05-1985
		BR 8405633 A	10-09-1985
		JP 60122526 A	01-07-1985
		PH 22205 A	28-06-1988
		ZA 8408307 A	26-06-1985
JP 8176944 A	09-07-1996	KEINE	
JP 61254396 A	12-11-1986	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)